

⑩ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3701733 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 37 01 733.0
㉑ Anmeldetag: 22. 1. 87
㉒ Offenlegungstag: 4. 8. 88

㉓ Int. Cl. 4:
C30B 15/14
C 30 B 15/10
H 02 K 44/06
// C30B 29/06, 29/42,
33/00

DE 3701733 A1

㉔ Anmelder:
Kawasaki Steel Corp., Kobe, Hyogo, JP

㉕ Vertreter:
Pagenberg, J., Dr.jur., Rechtsanwalt; Bardehle, H.,
Dipl.-Ing., Pat.-Anw.; Frohwitter, B., Dipl.-Ing.,
Rechtsanw.; Dost, W., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;
Altenburg, U., Dipl.-Phys., Pat.-Anwälte; Kroher, J.,
Dr., Rechtsanwalt; Geißler, B., Dipl.-Phys.Dr.-jur., Pat.-
u. Rechtsanwalt, 8000 München

㉖ Erfinder:
Haida, Osamu; Aratani, Fukuo, Chiba, JP

㉗ Verfahren und Vorrichtung zum Züchten von Czochralski-Einkristallen

Beim Züchten von Einkristallen von Halbleitersilicium mit dem Czochralski-Verfahren aus einer Schmelze wird an die Schmelze ein magnetisches Wanderfeld angelegt. Das Anlegen des magnetischen Wanderfeldes hat die Wirkung, den thermischen Konvektionsfluß in der Schmelze zu unterdrücken und folglich die Sauerstoffkonzentration in dem so gezogenen Silicium-Einkristall zu unterdrücken, ohne die Variation im spezifischen Widerstand innerhalb der Ebene der durch Aufschneiden des Einkristalls hergestellten Siliciumwafer zu erhöhen.

DE 3701733 A1

Patentansprüche

1. Verfahren für die Herstellung eines Einkristalls mit dem Czochralski-Verfahren durch Hochziehen des Einkristalls an einem Impfkristall aus einer in einem Schmelztiegel enthaltenen Schmelze, **dadurch gekennzeichnet**, daß man an die in dem Schmelztiegel enthaltene Schmelze ein magnetisches Wanderfeld anlegt.
2. Vorrichtung für das Czochralski-Einkristallzüchten durch Hochziehen des Einkristalls aus einer Schmelze, gekennzeichnet durch

- (1) einen Schmelztiegel (2), in dem die Schmelze (4) enthalten ist;
- (2) eine Einrichtung (6) zum Beheizen der in dem Schmelztiegel (2) enthaltenen Schmelze (4); und
- (3) eine Einrichtung (1) zum Anlegen eines magnetischen Wanderfeldes an die in dem Schmelztiegel (2) enthaltene Schmelze (4), wobei die Einrichtung (1) den Umfang der Seitenwände des Schmelztiegels (2) umgibt.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren für die Herstellung eines Einkristalls und eine dafür verwendete Vorrichtung. Insbesondere betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Züchten von Czochralski-Einkristallen aus verschiedenartigen Materialien unter Einschluß von Halbleitern wie Silicium und Galliumarsenid und anderen anorganischen Verbindungen und eine dafür verwendete Vorrichtung.

Das Czochralski-Verfahren zum Züchten von Einkristallen ist ein Verfahren, bei dem der Einkristall gezüchtet wird, indem man einen Impfkristall aus einer Schmelze des kristallisierbaren, in einem Schmelztiegel enthaltenen Materials herauszieht. Dieses Verfahren der Einkristallzüchtung wird weitverbreitet angewandt bei der industriellen Fertigung von Einkristallen von Halbleitern wie hochreinem Silicium, Galliumarsenid u.ä., weil das Verfahren geeignet ist für die Herstellung eines Einkristallkörpers mit relativ großem Durchmesser. Das Czochralski-Verfahren der Einkristallzüchtung hat jedoch verschiedene Nachteile, z.B. daß der Einkristall aus Halbleiter-Silicium Sauerstoff als Verunreinigung in relativ hoher Konzentration enthält und daß er manchmal Striationsfehler hat, die im Verlauf des Züchtens gebildet werden.

Um diese Probleme zu lösen, wurde in der japanischen Patentveröffentlichung 58-50 953 vorgeschlagen, an die im Schmelztiegel enthaltene Siliciumschmelze ein statisches Magnetfeld anzulegen, um den Fluß des geschmolzenen Siliciums zu unterdrücken. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens ist einerseits aus der Tatsache verständlich, daß der Nernst'sche Gleichgewichtsverteilungskoeffizient von Sauerstoff in Silicium zwischen den festen und flüssigen Phasen mit 1,25 größer als 1 ist, so daß die Sauerstoffkonzentration im geschmolzenen Silicium in Kontakt mit oder in der Nähe des im Wachstum befindlichen Einkristalls immer kleiner sein sollte als in der Masse des geschmolzenen Siliciums im Schmelztiegel. Entsprechend kann man die in dem Silicium-Einkristall aufgenommene Sauerstoffkonzentration vermindern, indem man den Fluß des geschmolzenen Siliciums unterdrückt, der in die fest/flüssige Grenzschicht aus der Masse des geschmolzenen Siliciums Sauerstoff ein-

bringt. Zusätzlich würde andererseits das Unterdrücken des Flusses im geschmolzenen Silicium das Lösen von Sauerstoff aus dem aus Quarzglas hergestellten Schmelztiegel in dem geschmolzenen Silicium wirksam verringern, so daß folglich die zur fest/flüssigen Grenzschicht gebrachte Sauerstoffmenge verringert wird.

Weiter wird in der japanischen Patentoffenlegung 59-1 31 597 berichtet, daß ein Galliumarsenid-Einkristall von hoher Qualität ohne Striationen erhalten werden kann, wenn man beim Züchten des Einkristalls nach dem Czochralski-Verfahren an die Schmelze ein statisches Magnetfeld anlegt. Es wird auch in der japanischen Patentoffenlegung 55-10 405 vorgeschlagen, die Siliciumschmelze bei der Czochralski-Einkristallzüchtung einem rotierendem Magnetfeld zu unterwerfen, um so dem geschmolzenen Silicium eine Rotationskraft mitzugeben.

Gemäß dem in Japanese Journal of Applied Physics, 19 (1980), S. L33-36 mitgeteilten experimentellen Ergebnissen kann man die Sauerstoffkonzentration in dem Silicium-Einkristall verringern, wenn man den wachsenden Einkristall in der gleichen Richtung rotiert, wie das geschmolzene Silicium durch das rotierende Magnetfeld umläuft, und kann die Sauerstoffkonzentration noch weiter verringern, wenn man auch den Schmelztiegel in der gleichen Richtung rotieren läßt. Der Grund für diesen vorteilhaften Effekt ist vermutlich der, daß, wenn dem geschmolzenen Silicium in der gleichen Richtung wie dem wachsenden Einkristall und dem Schmelztiegel ein Drehmoment gegeben wird, das geschmolzene Silicium anscheinend relativ zum wachsenden Einkristall und zum Schmelztiegel unbewegt ist, so daß ein ähnlicher Effekt wie beim Anlegen eines statischen Magnetfeldes erhalten werden kann.

Beim Czochralski-Verfahren zur Einkristallzüchtung wird der wachsende Einkristall während des Rotierens entlang der vertikalen Achse hochgezogen. Wenn man dem wachsenden Einkristall ein Drehmoment gibt, ist es deshalb eine der Aufgaben, die Dotierungskonzentration innerhalb der Radialebene des Einkristalls so gleichmäßig wie möglich zu haben. Die Dotierungselemente wie Phosphor und Bor haben einen Nernst'schen fest/flüssig-Verteilungskoeffizienten kleiner als 1, so daß im Gegensatz zu Sauerstoff deren Konzentration an der fest/flüssigen Grenzschicht höher ist als in der Masse des geschmolzenen Siliciums. Die Konzentration von Phosphor und Bor an der fest/flüssigen Grenzschicht wird bestimmt durch das Gleichgewicht zwischen der Austragsgeschwindigkeit durch die Verfestigung und der Diffusionsgeschwindigkeit in die Masse des geschmolzenen Siliciums.

Wenn der Einkristall beim Wachsen nicht rotiert wird, zeigt ein in der Masse des geschmolzenen Siliciums durch thermische Konvektion erzeugter Fluß für den äußeren Teil der fest/flüssigen Grenzschicht eine Ablenkwirkung, um die oben erwähnte Diffusion zu beschleunigen, so daß die Konzentration des Dotierungsmittels des Teiles relativ zu der des Teiles am Mittelpunkt herabgesetzt wird. Wenn man den Einkristall während des Wachsens rotieren läßt, wird andererseits in der Masse des geschmolzenen Siliciums genau unterhalb der Rotationsachse des Einkristalls ein aufsteigender Fluß oder ein sog. Zwangs-Konvektionsfluß erzeugt, um den Effekt zu zeigen, den Unterschied in der Konzentration des Dotierungsmittels zwischen den Teilen am Mittelpunkt und in der Umgebung der Seitenoberfläche zu minimieren. Dies ist der zu vermutende Mechanismus für den Effekt, daß die Gleichmäßigkeit

der Dotierungskonzentration innerhalb der Radialebene dadurch erhöht wird, daß man dem Einkristall eine Rotation gibt, um in dem geschmolzenen Silicium einen Zwangs-Konvektionsfluß zu erzeugen.

Ein an die Silicium- oder Galliumarsenidschmelze angelegtes statisches Magnetfeld hat nicht nur auf die thermische Konvektion sondern auch auf die Zwangskonvektion einen Unterdrückungseffekt. Die Zwangskonvektion wird auch verringert, wenn ein rotierendes Magnetfeld an das geschmolzene Silicium angelegt wird, so daß diesem ein Drehmoment in der gleichen Richtung wie dem wachsenden Einkristall gegeben wird. Diese Verringerung der Konvektivbewegungen, d.h. die Abnahme des Ablenkeffektes ergeben eine Zunahme der Konzentration der Dotierungselemente an der fest/flüssigen Grenzschicht aufgrund des Austrageffektes. Schwach örtliche Flußschwankung, die durch Anlegen des magnetischen Feldes nicht vermieden werden kann, setzt die hohe Konzentration des Dotierungselementes nahe der fest/flüssigen Grenzschicht ungleichmäßig herab und verursacht eine große Konzentrationsverteilung in dem Kristall. Deshalb ist es eine unvermeidbare Folge des Anlegens eines statischen oder rotierenden Magnetfeldes an das geschmolzene Silicium, daß die Verteilung der Dotierungskonzentration innerhalb der Radialebene des Einkristalls weniger gleichmäßig ist.

Eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung eines Silicium-Einkristalls durch das Czochralski-Verfahren anzugeben, bei dem die Gleichmäßigkeit der Dotierungskonzentration innerhalb der Radialebene des Einkristalls erhöht wird, und bei dem das Lösen von Sauerstoff aus dem Siliciumdioxidmaterial des Schmelztiegels in die Siliciumschmelze minimiert wird.

Eine andere Aufgabe der Erfindung ist es, eine Vorrichtung für das Czochralski-Einkristallszüchten von Silicium anzugeben, bei dem das Lösen von Sauerstoff aus dem Siliciumdioxidmaterial des Schmelztiegels in die Siliciumschmelze minimiert wird und ein Silicium-Einkristall mit erhöhter Gleichmäßigkeit der Dotierungskonzentration innerhalb der Radialebene des Einkristalls erhalten werden kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren für die Herstellung eines Einkristalls mit dem Czochralski-Verfahren durch Hochziehen des Einkristalls an einem Impfkristall aus einer in einem Schmelztiegel enthaltenen Schmelze beinhaltet deswegen das Anlegen eines magnetischen Wanderfeldes an die in dem Schmelztiegel enthaltene Schmelze.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zum Czochralski-Einkristallszüchten durch Hochziehen des Einkristalls aus einer Schmelze weist auf:

- (1) einen Schmelztiegel, in dem die Schmelze enthalten ist;
- (2) eine Einrichtung zum Beheizen der in dem Schmelztiegel enthaltenen Schmelze; und
- (3) eine Einrichtung zum Anlegen eines magnetischen Wanderfeldes an die im Schmelztiegel enthaltene Schmelze, wobei die Einrichtung den Umfang der Seitenwände des Schmelztiegels umgibt.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Beschreibung von Ausführungsbeispielen in Verbindung mit der Zeichnung; es zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung der erfindungs-

gemäßen Vorrichtung in axialem Schnitt;

Fig. 2 und 3 jeweils eine schematische Darstellung der Flußlinien in der Schmelze, wenn der Einkristall beim Wachsen nicht rotiert bzw. bei Rotation;

Fig. 4 eine Auftragung, die die Sauerstoffkonzentration des Silicium-Einkristalls zeigt, der gemäß dem Verfahren der Erfindung gezüchtet wird als Funktion des magnetischen Wanderfeldes.

Wie durch die vorstehend gegebene Zusammenfassung der Erfindung verständlich wird, besteht der Sinn der vorliegenden Erfindung im Anlegen eines magnetischen Wanderfeldes an eine in einem Schmelztiegel enthaltene Siliciumschmelze, aus dem ein Silicium-Einkristall mit dem Czochralski-Verfahren hochgezogen wird. Diese Einrichtung vermeidet wirksam den thermischen Konvektionsfluß der Schmelze ohne den Zwangskonvektionsfluß der Schmelze zu verringern, der durch die Rotation des Einkristalls beim Wachsen verursacht wird.

Wie in Fig. 2 schematisch dargestellt ist, wird ein durch die Pfeile 10 gezeigter thermischer Konvektionsfluß in der in einem Schmelztiegel 3 enthaltenen Schmelze 4 erzeugt, wenn ein wachsender Einkristall 5 im Kontakt mit der Oberfläche der Schmelze 4 nicht rotiert wird. Wenn der wachsende Einkristall 5 rotiert wird wie Fig. 3 gezeigt, wird ein Zwangs-Konvektionsfluß 11 in der in dem Schmelztiegel 3 enthaltenen Schmelze 4 erzeugt und der Zwangs-Konvektionsfluß 11 gleicht zumindest teilweise den thermischen Konvektionsfluß 10 aus, um den unerwünschten durch den thermischen Konvektionsfluß 10 hervorgerufenen Effekt zu vermindern. Das Anlegen eines magnetischen Wanderfeldes dient zum weiteren Unterdrücken des unerwünschten thermischen Konvektionsflusses 10, ohne den Zwangs-Konvektionsfluß 11 zu vermindern. Die Einrichtung für das Anlegen eines magnetischen Wanderfeldes besteht aus einem Elektromagneten, der den die Schmelze enthaltenden Schmelztiegel umgibt und aus einer elektrischen Energieversorgung, die die Magnetspule mit einem Niederfrequenz-Wechselstrom versorgt. Wenn ein magnetisches Wanderfeld an ein elektrisch leitendes Fluid angelegt wird, wird dem Fluid durch die Wechselwirkung des induzierten elektrischen Stromes und dem magnetischen Feld eine Fluß-Antriebskraft gegeben. Diese Prinzip wird genutzt in elektromagnetischen Pumpen zum Fluidtransport u.ä. In diesem Falle ist der Bereich, in dem der elektrische Strom induziert wird oder die Eindringtiefe D gegeben durch die Gleichung

$$D = (1/\pi \cdot f \cdot v \cdot c)^{1/2} \quad (1)$$

wobei v die magnetische Permeabilität, c die elektrische Leitfähigkeit und f die Frequenz des magnetischen Wanderfeldes ist. Eine Zunahme der Frequenz f des magnetischen Wanderfeldes hat so den Effekt, die Eindringtiefe D zu verringern. Dies bedeutet, daß die Eindringtiefe D oder mit anderen Worten der Bereich, in dem das elektrisch leitende Fluid eine Fluß-Antriebskraft erfährt, aufgabengemäß durch geeignete Wahl der Frequenz des magnetischen Wanderfeldes gesteuert werden kann.

Fig. 1 ist eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung durch axialen Schnitt, in der eine Magnetspule 1 zur Erzeugung eines magnetischen Wanderfeldes außerhalb der Wände der Kammer so eingerichtet ist, daß der Schmelztiegel 3 davon umgeben wird. Die Magnetspule 1 hat die Form eines

aufrechten Zylinders, der dazu dient, an die Siliciumschmelze 4 im Schmelztiigel 3 ein axialsymmetrisches magnetisches Wanderfeld anzulegen.

Die Siliciumschmelze 4 im Schmelztiigel 3 wird durch den Heizer 6 durch die Wände des Schmelztiigels 3 beheizt, so daß selbstverständlich daraus folgt, daß die Temperatur des geschmolzenen Siliciums 4 in der Umgebung der Wände des Schmelztiigels 3 höher ist als in der Masse der Schmelze 4. Die durch diese Temperaturdifferenz hervorgerufene Schwimmkraft in der Schmelze 4 führt zu dem in den Fig. 2 und 3 gezeigten thermischen Konvektionsfluß 10. Der Sinn der vorliegenden Erfindung besteht darin, dem geschmolzenen Silicium 4 in der Umgebung der Wände des Schmelztiigels 3 mit Hilfe einer magnetischen Wanderkraft bzw. eines magnetischen Wanderfeldes eine elektromagnetische Antriebskraft zu geben, die der oben erwähnten Schwimmkraft entgegenwirkt.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend detaillierter mit Hilfe von Beispielen beschrieben.

Beispiel 1

Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung wurde für das Czochralski-Einkristallzüchten von Halbleitersilicium verwendet. Der Schmelztiigel 3 in dieser Vorrichtung enthielt eine Siliciumschmelze 4 aus der ein Silicium-Einkristall 5 an einem Impfkristall hochgezogen wurde. Der Schmelztiigel 3 wurde mit einem ihn umgebenden Heizelement 6 beheizt und es wurde ein Wärmeschild 7 in den Raum zwischen dem Heizelement 6 und den Seitenwänden 2 der Kammer eingebaut. Eine Magnetspule 1 wurde außerhalb der Wände 2 der Kammer in einer Art eingebaut, daß der Schmelztiigel 3 davon umgeben war. Die Magnetspule 1 wurde von einer elektrischen Niederfrequenzenergiequelle (in der Figur nicht gezeigt) mit Wechselstrom versorgt, um ein magnetisches Wanderfeld zu erzeugen.

In diesem Beispiel war die Frequenz des Wechselstroms 100 Hz und die Siliciumschmelze 4 in dem Schmelztiigel wurde mit einem abwärts wandernden Magnetfeld von 100 Gauss in der unmittelbaren Umgebung der Seitenwände des Schmelztiigels 3 beaufschlagt. Getrennt davon wurde ein Vergleichsversuch durchgeführt, bei dem dieselbe Vorrichtung verwendet wurde, jedoch ohne die Magnetspule 1 mit Energie zu versorgen. In jedem dieser Experimente wurden der wachsende Einkristall 5 und der Schmelztiigel in entgegengesetzten Richtungen mit Geschwindigkeiten von 20 bzw. 10 Umdrehungen pro Minute rotiert.

Jeder der Silicium-Einkristallkörper in den Erfindungs- und Vergleichsversuchen, die auf die oben beschriebene Weise durchgeführt wurden, wurde in Wafer geschnitten und es wurden Vergleiche angestellt bezüglich der Sauerstoffkonzentration und der Variation des spezifischen Widerstandes innerhalb der Ebene der Wafer unter Verwendung der Wafer, die aus dem Teil genau unterhalb der Schulter der Körper entnommen wurden. Die Ergebnisse waren, daß die Sauerstoffkonzentrationen in den Erfindungs- und Vergleichswafern $(3,5 \pm 0,5) \times 10^{17}$ bzw. $(15 \pm 2) \times 10^{17}$ Sauerstoffatome pro cm^3 betrugen, während die Variation des spezifischen Widerstandes innerhalb der Ebene der Wafer 5% bei jedem der Wafer betrug. Diese Ergebnisse zeigen somit klar auf, daß das Anlegen eines magnetischen Wanderfeldes an das geschmolzene Silicium wirksam war, die Sauerstoffkonzentration auf etwa ein Viertel derjenigen in Abwesenheit des magnetischen Wander-

feldes herabzusetzen, vermutlich aufgrund des verminderten LöSENS von Sauerstoff aus dem den Schmelztiigel bildenden Silicium-Material als Ergebnis der Unterdrückung der thermischen Konvektionsflusses der Schmelze durch das magnetische Wanderfeld ohne die Gleichmäßigkeit in der Verteilung des spezifischen Widerstandes oder der Dotierungskonzentration innerhalb der Ebene der Wafer zu beeinträchtigen.

Beispiel 2

Die gleiche wie in Beispiel 1 verwendete Vorrichtung wurde in verschiedenen Versuchen der Czochralski-Einkristallzüchtung von Silicium verwendet unter Anlegen eines magnetischen Wanderfeldes von 20, 40 oder 70 Gauss. Der wachsende Einkristall und der Schmelztiigel wurden in entgegengesetzten Richtungen mit Geschwindigkeiten von 20 bzw. 10 Umdrehungen pro Minute rotiert. Die auf diese Weise erhaltenen Silicium-Einkristallkörper wurden in Wafer geschnitten und die Sauerstoffkonzentration wurde in dem aus dem Teil genau unterhalb der Schulter entnommenen Wafer bestimmt und ergab die in der Auftragung von Fig. 4 gezeigten Ergebnisse als Funktion der Stärke des magnetischen Wanderfeldes zusammen mit den in Beispiel 1 erhaltenen Ergebnissen.

Wie aus dieser Figur verständlich ist, wird die Sauerstoffkonzentration in dem Wafer herabgesetzt, wenn das magnetische Wanderfeld erhöht wird. Deshalb folgt aus der vorliegenden Erfindung, daß die Sauerstoffkonzentration in dem Silicium-Einkristallwafer innerhalb eines gewünschten Bereiches gesteuert werden kann durch geeignetes Einstellen des magnetischen Wanderfeldes, das an die Siliciumschmelze angelegt wird, so daß die Silicium-Einkristalle, die gemäß der vorliegenden Erfindung gezüchtet werden, verwendet werden können für die Fertigung von Silicium-Wafern mit geringer Sauerstoffkonzentration, die für Leistungstransistoren u.ä. erforderlich sind und für die Fertigung von Silicium-Wafern als Substrat von LSIs, bei denen kleine Variationen des spezifischen Widerstandes innerhalb der Wafer-ebene zusammen mit wohlkontrollierter Sauerstoffkonzentration wesentlich ist.

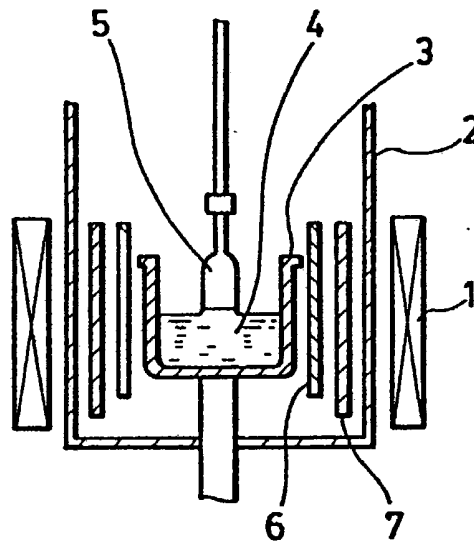
- Leerseite -

13

37 01 733
C 30 B 15/14
22. Januar 1987
4. August 1988

3701733

FIG. 1



3701733

FIG. 2

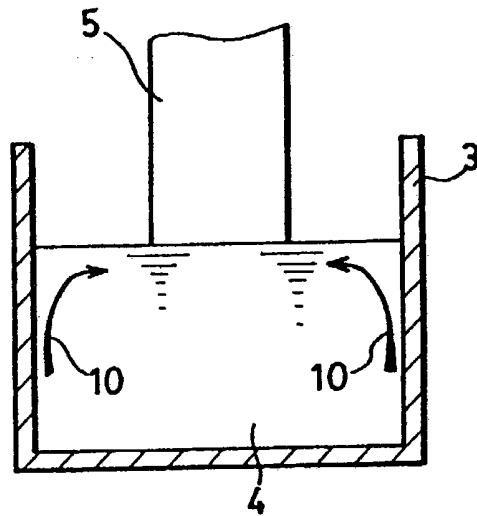
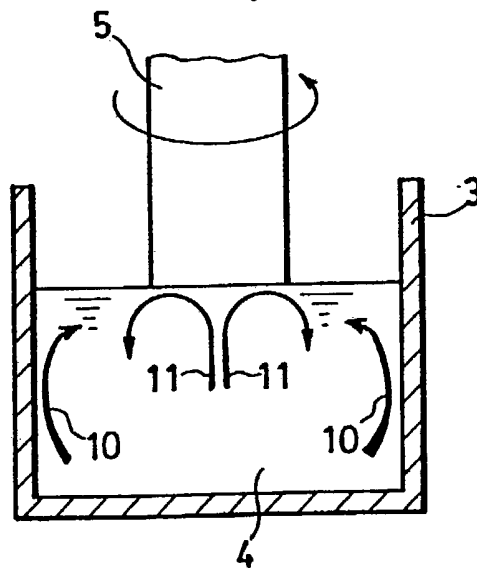


FIG. 3



3701733

FIG. 4

